OM

ANISOYLFENYLOXIDOETAN

OCH NÅGRA ANALOGA OXIDOFÖRENINGAR

AKADEMISK AVHANDLING

AV

HENRIK JÖRLANDER

UPPSALA 1916
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

OM

ANISOYLFENYLOXIDOETAN

OCH NÅGRA ANALOGA OXIDOFÖRENINGAR

AKADEMISK AVHANDLING

SOM MED TILLSTÅND AV

VITTBERÖMDA FILOSOFISKA FAKULTETENS I UPPSALA
MATEMATISK-NATURVETENSKAPLIGA SEKTION

FÖR FILOSOFIE DOKTORSGRADENS VINNANDE

TILL OFFENTLIG GRANSKNING FRAMSTÄLLES

AV

HENRIK JÖRLANDER
FILOSOFIE LICENTIAT AV VÄSTGÖTA NATION

Å KEMISKA LÄROSALEN
FREDAGEN DEN 8 DECEMBER 1916 KL. 10 F. M.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UPPSALA 1916
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

FÖRORD.

Föreliggande arbete har utförts vid Uppsala universitets kemiska institution. Till dess prefekt, Herr Professor D:r O. WIDMAN, under vilkens erfarna ledning denna undersökning blivit utförd, uttalar jag min stora tacksamhet för det intresse han städse visat mitt arbete och för de värdefulla råd och anvisningar, varmed han främjat detsamma.

Uppsala i oktober 1916.

Henrik Jörlander.

FÖRKORTNINGAR.

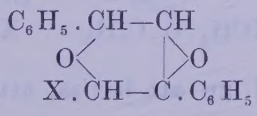
A.	= Liebigs Annalen der Chemie.
A. ch.	= Annales de chimie et de physique.
Am. Soc.	= Journal of the American Chemical Society.
B.	= Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
C.	= Chemisches Zentralblatt.
C. r.	= Comptes rendus de l'Academie des sciences.
G.	= Gazzetta chimica italiana.
J. pr.	= Journal für praktische Chemie.
M.	= Monatshefte der Chemie.
Soc.	= Journal of the Chemical Society of London.

Inledning.

Vid behandling av ω-klor- eller ω-bromacetofenon med natriumetylat i alkohollösning erhållas två isomera halogenhaltiga föreningar med sammansättningen $C_{16}H_{13}O_2X$. För dessa uppställde PAAL och SCHULZE[1] formeln

$$C_6H_5 . C(OH) : CX . CH : C(OH) . C_6H_5,$$

av vilken de båda föreningarna skulle vara geometriska stereoisomerer. I enlighet härmed benämndes de i litteraturen α- och β-halogendifenacyler. Emellertid underkastades de sedermera en ingående undersökning av WIDMAN,[2] varigenom bevisades, att deras förut antagna konstitution var felaktig, och att de i stället voro stereoisomerer av formeln:



Enligt WIDMAN står deras bildning genom ovannämnda reaktion i nära sammanhang med en av DARZENS[3] och CLAISEN[4] studerad kondensation av ketoner och klorättik-

[1] B. **36**, 2386 [1903].
[2] A. **400**, 86 [1913].
[3] C. r. **139**, 1214 [1904]; **141**, 766 [1905].
[4] B. **38**, 693 [1905].

ester eller α-klorpropionsyreester till glycidsyreestrar vid närvaro av natriumalkoholat eller natriumamid:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CO + ClCH_2 . COOC_2H_5 \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!\overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{C-CH}} . COOC_2H_5$$

Vid reaktionen mellan halogenacetofenon och natriumalkoholat skulle då en molekyl halogenketon reagera som keton, en andra molekyl däremot fungera analogt med klorfettsyreester i DARZENS-CLAISEN's reaktion:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO . CH_2X \\ \\ CH_2X . CO . C_6H_5 \end{matrix} + NaOH = \begin{matrix} C_6H_5 . CO . CH \\ \diagup\!\!>\!O \\ XCH_2 . C . C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} \\ \\ + NaX + H_2O \end{matrix}$$

Denna primära produkt förlorar sedan en molekyl halogenväte, men på grund av svårigheten att bilda en fyrledig ring reagerar icke karbonylgruppen under bildning av en ny oxidogrupp, utan i stället inträder omlagring till ovannämnda furanderivat:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO . CH \\ \diagup\!\!>\!O \\ XCH_2 . C . C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 . CH{-}CH \\ O\diagdown\quad\diagup\!\!>\!O \\ XCH{-}C . C_6H_5 \end{matrix}$$

Det återstod nu att bevisa, att ω-halogenacetofenon verkligen kan ersätta klorfettsyreester i DARZENS-CLAISEN's reaktion. Enligt DARZENS[1] kondenseras aromatiska aldehyder lättare än ketoner. Om därför t. ex. kloracetofenon finge inverka på benzaldehyd vid närvaro av natriumetylat, borde reaktionen åtminstone delvis försiggå enligt reaktionsschemat:

[1] C. r. 142, 214 [1906].

$$C_6H_5 . CO . CH_2Cl + CHO . C_6H_5 + NaOH =$$

$$= C_6H_5 . CO . \overset{\overset{\displaystyle O}{\diagup \quad \diagdown}}{CH . CH} . C_6H_5 + NaCl + H_2O$$

Vid försök erhöll också WIDMAN en kropp med den beräknade sammansättningen. Föreningen har sedan blivit undersökt av honom[1] och befunnits hava den antagna konstitutionen, d. v. s. utgöra benzoylfenyloxidoetan.

Härmed var alltså en metod upptäckt, enligt vilken man borde kunna framställa en del nya oxidoföreningar. Åt mig överlämnades uppgiften att kondensera benzaldehyd med halogensubstituerade ketoner. Av de så erhållna föreningarna har emellertid endast anisoylfenyloxidoetan blivit mera ingående undersökt.

---

[1] B. 49, 477 [1916].

Allmän del.

Vid behandling av ω-klor-p-metoxiacetofenon (p-kloracetylanisol) och benzaldehyd i alkohollösning med natriumetylat erhålles i synnerligen gott utbyte en förening, som har den väntade sammansättningen $C_{16}H_{14}O_3$. Enligt det föregående skulle den så bildade kroppen vara anisoylfenyloxidoetan, d. v. s. vara sammansatt

$$CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,CO\,.\,\overset{\overset{\displaystyle O}{\diagup\quad\diagdown}}{CH\,.\,CH}\,.\,C_6H_5$$

Att så verkligen är förhållandet, bevisas av föreningens nedan beskrivna förhållande till ketonreagens och till alkalier. Med hydroxylamin, hydrazin och fenylhydrazin kunna nämligen erhållas derivat, som äro identiska med dem, som bildas ur den isomera β-diketonen α-oxianisylidenacetofenon

$$CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,C(OH):CH\,.\,CO\,.\,C_6H_5$$

och nämnda reagens. Å andra sidan erhålles med alkoholiskt kali eller natron en α-diketon, anisyl-[β-fenyl-α-oxivinyl]-keton

$$CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,CO\,.\,C(OH):CH\,.\,C_6H_5.$$

Tydligen kan detta ej förklaras genom någon annan formel än ovanstående.

På fullkomligt samma sätt reagera o-metoxi-, p-metylsamt p-klor-ω-kloracetofenon. Däremot lämnade m-nitro-ω-bromacetofenon endast en hartsig produkt.

Behandling med klorväte.

Karaktäristiskt för oxidoföreningar är deras förmåga att under ringsprängning addera klorväte, så att klorhydriner bildas. Även bromväte kan adderas på motsvarande sätt, medan däremot jodväte kan förhålla sig olika. Så fann Darzens,[1] att dimetylglycidsyreester av jodväte reducerades till dimetylakrylsyreester:

$$(CH_3)_2\overset{O}{\diagdown\diagup}C\,.\,CH\,.\,COOC_2H_5 + 2\,HJ \rightarrow (CH_3)_2C:CH\,.\,COOC_2H_5$$

Däremot adderar styroloxid enligt Tiffeneau och Fourneau[2] jodväte enligt reaktionsschemat:

$$C_6H_5\,.\,\overset{O}{\diagdown\diagup}CH\,.\,CH_2 + HJ = C_6H_5\,.\,CHJ\,.\,CH_2OH$$

Vad beträffar kloratomens och hydroxylgruppens ställning vid de erhållna additionsderivaten, uppställde Markownikow[3] regeln, att vid addition av klorväte till α-oxider hydroxylgruppen bildas vid den vätefattigaste kolatomen. Häremot ha invändningar framförts av Michael.[4] Någon allmän regel för addition av halogenväte till en oxidogrupp föreligger här emellertid icke alls; exempel

[1] C. r. **150**, 1243 [1910].
[2] C. r. **146**, 697 [1908].
[3] Se Krassusky, J. pr. [2] **75**, 238 [1907].
[4] J. pr. [2] **60**, 423 [1899]; **64**, 107 [1901].

erbjuda redan båda de nyss omtalade föreningarna: dimetylglycidsyreester och styroloxid.

Inverkan av klorväte synes i regel leda till endast en enda klorhydrin. Vid isobutyloxid fann dock MICHAEL,[1] att additionen av klorväte förlöpte till $^2/_3$ enligt reaktionsschemat:

$$(CH_3)_2C\overset{O}{\diagup\diagdown}CH_2 + HCl = (CH_3)_2C(OH).CH_2Cl$$

alltså enligt MARKOWNIKOW's regel, men att återstoden reagerade under bildning av den isomera klorhydrinen

$$(CH_3)_2CCl.CH_2OH.$$

Den förra uppgiften bekräftades genom en undersökning av KRASSUSKY,[2] som dock fann, att återstoden av reaktionsprodukten utgjorde en blandning av olika ämnen, vari den isomera klorhydrinen möjligen kunde ingå.

Någon uppgift, att man alltefter olika försöksbetingelser skulle vid addition av klorväte till oxidoföreningar erhålla den ena eller den andra av de isomera klorhydrinerna, synes ej föreligga.

Vid behandling av benzoylfenyloxidoetan med alkohol mättad med klorväte fann WIDMAN,[3] att föreningen lätt adderade klorväte under bildning av en klorhydrin. Så är även fallet med anisoylfenyloxidoetan, men här kan man genom att variera försöksbetingelserna erhålla två olika klorhydriner. Med klorväte i alkohollösning erhålles

[1] J. pr, [2] **64**, 105 [1901]; B. **39**, 2789 [1906].
[2] J. pr. [2] **75**, 238 [1907].
[3] B. **49**, 479 [1916].

en vid 117° smältande additionsprodukt, som vid behandling med natriumetylat vid 0° förlorar klorväte och åter övergår i oxidoföreningen. Löser man återigen anisoylfenyloxidoetan i isättika och tillsätter acetylklorid, så bildas en helt annan klorhydrin, som smälter vid 110° och vid motsvarande behandling med natriumetylat ej ger oxidoföreningen, utan motsvarande α-diketons enolform: anisyl-[β-fenyl-α-oxi-vinyl]-keton. Härav framgår föreningarnas konstitution:

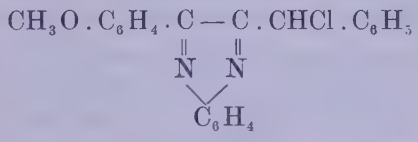
I $CH_3O.C_6H_4.CO.CHCl.CHOH.C_6H_5$ (smältp. 117°)

och

II $CH_3O.C_6H_4.CO.CHOH.CHCl.C_6H_5$ (smältp. 110°).

Detta bevisas ytterligare genom oxidation med kromsyra. Av I kunde någon oxidationsprodukt ej isoleras, men II övergår i en gul olja, som visserligen ej kunnat erhållas i kristalliserad form, men vid behandling med o-fenylendiamin ger 2-anisyl-3-[α-klorbenzyl]-kinoxalin:

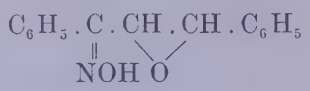
III



Behandling med hydroxylamin.

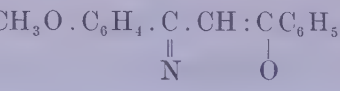
Genom att låta hydroxylamin inverka på benzoylfenyloxidoetan erhöll Widman tre föreningar $C_{15}H_{13}O_2N$, som på grund av sammansättningen uppfattades som oximer. En av dem, »α-oxim» (smältpunkt 169—169,5°), bildades vid behandling av oxidoföreningen med hydroxylaminklorhydrat, de två andra, »β- och γ-oximer» (smältp. 161°

resp. 148—149°) vid behandling med fri hydroxylamin eller hydroxylaminacetat. Vid förnyad omkristallisation av γ-formen blev smältpunkten mycket oskarp (122—135°), vilket förklarades genom att antaga partiell omlagring i en isomer »δ-oxim». Av formeln



äro ju fyra stereoisomerer möjliga, vilka alltså här skulle föreligga. γ- och δ-formerna voro obeständiga och omlagrades under inverkan av klorväte ytterst lätt i α-oximen, under det att β-formen icke förändrades.

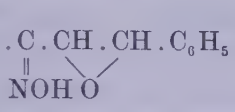
Något olika är förhållandet vid anisoylfenyloxidoetan. γ-formen, som lätt omlagras av klorväte, smälter konstant vid 125—126°, och i stället för β-formen erhåller man α-oximen (smältp. 150°). Kokar man oxidoföreningen några timmar i alkohollösning med hydroxylaminklorhydrat, erhålles utom α-formen en ringa mängd av en tredje isomer, som smälter vid 185° och ej omlagras av klorväte. Alla tre förlora lätt en molekyl vatten vid inverkan av koncentrerad svavelsyra och övergå i 5-fenyl-3-anisyl-isoxazol:



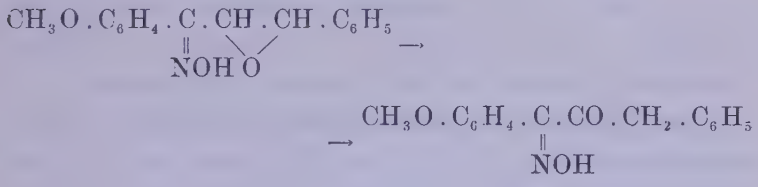
Denna har förut framställts av Pond och Shoffstall[1] ur α-oxianisyliden-acetofenon och hydroxylamin. De antogo emellertid, att diketonens andra karbonylgrupp reagerat, så att föreningen skulle vara 3-fenyl-5-anisyl-isoxazol, vilket tydligen enligt ovanstående nya framställningssätt är felaktigt.

[1] Am. Soc. 22, 662 [1900].

Den vid 125—126° smältande kroppen löses visserligen icke, om man övergjuter den med natronlut, men utfäller man den med vatten ur en alkohollösning och natronlut sedan tillsättes, löses den genast. Föreningen måste därför betraktas som anisoylfenyloxidoetan-oxim:

IV 

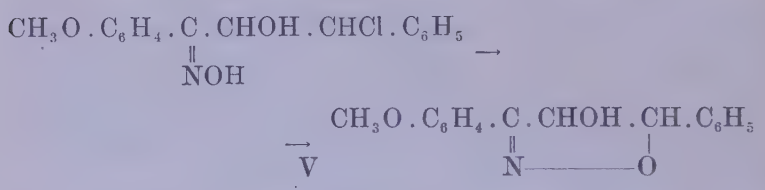
De båda andra kropparna visade emellertid egenskaper, som ej kunde förklaras av en oximformel. De voro fullkomligt olösliga i alkalier och avspjälkade ej hydroxylamin vid kokning med syror, utan erhöllos oförändrade tillbaka. Vid kokning med alkoholiskt kali sönderdelades de, men någon omlagring enligt schemat



kunde ej iakttagas. En fortsatt undersökning visade också, att föreningarna icke äro oximer, utan ha en helt olika konstitution.

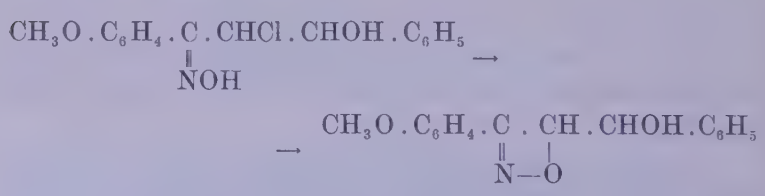
Behandlar man nämligen de båda förut beskrivna klorhydrinerna med hydroxylamin, erhåller man ur I den vid 185° och ur II den vid 150° smältande kroppen. De ha alltså reagerat med en molekyl hydroxylamin, och de så bildade oximerna ha avspjälkat en molekyl klorväte. Att detta skulle skett under bildning av en oxidogrupp är ju a priori ytterst osannolikt. Så är ej heller förhållandet, vilket kan experimentellt visas. Deras acetylderi-

vat äro nämligen identiska med de föreningar, som erhållas, om klorhydrinerna acetyleras och produkterna sedan behandlas med hydroxylamin. Vid avspjälkningen av klorväte har alltså hydroxylgruppens väteatom icke reagerat. Ej heller kunna föreningarna betraktas som oximer till en α- resp. β-diketon, då deras ovan omtalade egenskaper fullkomligt avvika från sådana oximers. Den enda möjligheten är alltså, att isonitrosogruppens väteatom reagerat. Reaktionsförloppet vid klorhydrinen II blir alltså:



d. v. s. den vid 150° smältande kroppen är 5-fenyl-3-anisyl-4-oxi-4,5-dihydro-isoxazol. Denna formel står tydligen i god överensstämmelse med föreningens egenskaper.

Vid klorhydrinen I skulle reaktionen analogt förlöpa på följande sätt:



d. v. s. man skulle erhålla en kropp med en fyrledig ring. Någon förening, som innehåller denna ring, är så vitt jag funnit, icke känd. Den erhållna kroppens egenskaper tyda dock på att den i själva verket ej har denna konstitution. Som ovan är nämnt, förlorar den vid inverkan av koncentrerad svavelsyra lätt vatten och övergår i ett isoxa-

zolderivat, alltså i en förening med femledig ring. För övrigt är den mycket beständig mot syror. Vidare förändras den ej vid behandling med ett så kraftigt reduktionsmedel som zinkgrått och kokande isättika, vilket för övrigt också är fallet med föreningen V. Man måste därför antaga, att avspjälkningen av klorväte ej leder till eller åtminstone ej stannar vid bildandet av den fyrlediga ringen, utan att omlagring inträder till en isoxazolring:

$$CH_3O.C_6H_4.\underset{\underset{N}{\|}}{C}—\underset{\underset{O}{|}}{CH}.CHOH.C_6H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{VI}}{} \quad CH_3O.C_6H_4.\underset{\underset{N}{\|}}{C}.CH_2.\underset{\underset{O}{|}}{C(OH)}.C_6H_5$$

Den vid 185° smältande kroppen är följaktligen 5-fenyl-3-anisyl-5-oxi-4,5-dihydro-isoxazol.

Om man kokar anisoylfenyloxidoetan i alkohollösning med hydroxylaminklorhydrat, bildas utom föreningarna V och VI en kropp $C_{16}H_{14}O_3N_2$. Denna erhåller man också på motsvarande sätt ur klorhydrinen I; däremot bildas den ej ens spårvis ur V eller VI. Här har således. som regel är vid α-halogensubstituerade ketoner,[1] klorväte avspjälkats och ersatts av en isonitrosogrupp enligt reaktionsschemat:

$$CH_3O.C_6H_4.CO.CHCl.CHOH.C_6H_5 + 3\,NH_2OH =$$

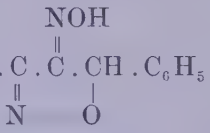
$$= CH_3O.C_6H_4.\underset{\underset{HON}{\|}}{C}.\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}.CHOH.C_6H_5 + NH_4Cl + 2\,H_2O$$

[1] Hantzsch och Wild, A. 289, 285 [1896].

Då β-halogensubstituerade ketoner ej reagera på detta sätt, föreligger här ytterligare ett bevis för klorhydrinens struktur.

Emellertid framgår av föreningens sammansättning, att den är en anhydrid till ovanstående dioxim. Som vattenavspjälkningen ej kan ha skett mellan de båda isonitrosogrupperna under bildning av ett furazanderivat, emedan föreningen är löslig i natronlut, måste den ha konstitutionen:

VII



Att den andra isonitrosogruppen reagerat under bildning av den förut omnämnda fyrlediga ringen, torde ej behöva diskuteras.

Bildandet av föreningarna VI och VII vid längre kokning av anisoylfenyloxidoetan med hydroxylaminklorhydrat i alkohollösning beror tydligen på att en ringa del av klorvätet adderas under bildning av klorhydrinen I, som sedan reagerar vidare.

Behandling med hydrazin.

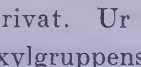
Vid inverkan av hydrazinhydrat på benzoylfenyloxidoetan erhöll Widman en kropp $C_{15}H_{14}ON_2$, vilken på grund av sin sammansättning uppfattades som en hydrazon. Också anisoylfenyloxidoetan ger en motsvarande förening $C_{16}H_{16}O_2N_2$. Till följd av oxidoföreningens förhållande till hydroxylamin kunde man emellertid tänka sig, att den primärt bildade hydrazonen omlagrades i en

förening med femledig ring, d. v. s. under bildning av 5-fenyl-3-anisyl-4-oxi-pyrazolin:

VIII

Så är också förhållandet, ty föreningen ger med salpetersyrlighet ett nitrosoderivat. Dessutom bildas med ättiksyreanhydrid ett diacetylderivat. Ur klorhydrinerna har den ej erhållits, och hydroxylgruppens ställning har därför ej kunnat bevisas. Jag har på grund härav antagit, att reaktionen förlöper analogt med inverkan av hydroxylamin under motsvarande betingelser.

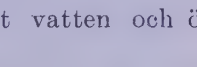
Föreningen förlorar lätt vatten och övergår då i 5-fenyl-3-anisyl-pyrazol,

IX 

som också kan framställas ur α-oxianisyliden-acetofenon och hydrazinhydrat.

Behandling med fenylhydrazin.

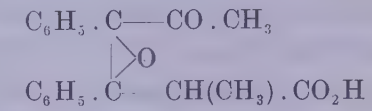
Benzoylfenyloxidoetan ger enligt WIDMAN med beräknad mängd fenylhydrazin endast trifenylpyrazol, och någon fenylhydrazon av oxidoföreningen (eller kanske trifenyloxipyrazolin) kunde ej erhållas. Anisoylfenyloxidoetan ger vid motsvarande behandling 1,5-difenyl-3-anisyl-pyrazol,

X 

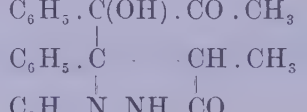
som också kan framställas ur α-oxianisyliden-acetofenon.

Användes åter ett överskott av fenylhydrazin, erhålles

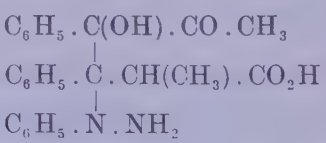
en förening $C_{28}H_{28}O_2N_4$. Här har alltså en molekyl fenylhydrazin reagerat med karbonylgruppen på vanligt sätt samt dessutom en andra molekyl adderats under sprängning av oxidoringen. En liknande reaktion är iakttagen av Japp och Michie,[1] som funno, att acetylmetyldifenyloxido-smörsyra



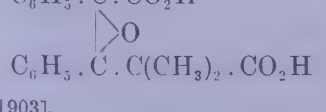
visserligen gav en oxim med den väntade sammansättningen, men att den vid behandling med fenylhydrazin gav en förening med konstitutionen:



Detta förklarades genom att antaga, att en molekyl fenylhydrazin reagerade med oxidogruppen under bildning av en hypotetisk mellanprodukt,

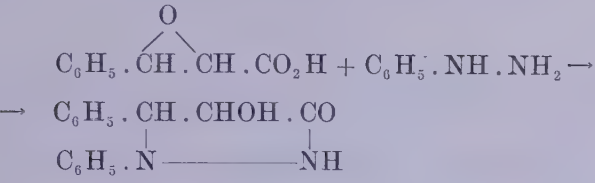


som under förlust av en molekyl vatten övergick i pyrazolidonderivatet. Ett motsvarande förhållande funno de hos dimetyldifenyloxido-glutarsyra:

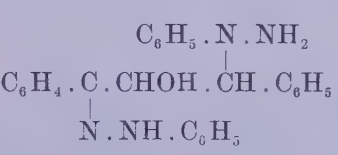


[1] Soc. 83, 283 [1903].

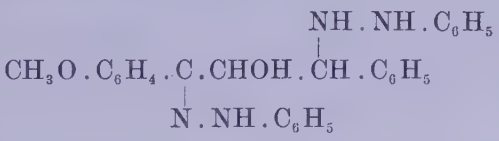
Även fenylglycidsyra reagerar enligt Japp och Maitland[1] med fenylhydrazin:



Vid reaktionen mellan anisoylfenyloxidoetan och fenylhydrazin motsvarar den erhållna föreningen ovannämnda hypotetiska mellanprodukt och skulle sålunda väntas vara sammansatt:

XI 

Att även i detta fall fenylhydrazinmolekylens iminogrupp reagerat, så att föreningen icke har den andra möjliga konstitutionen,



framgår av dess förhållande till salpetersyrlighet. Genom inverkan härav erhåller man nämligen ett nitrosoderivat av sammansättningen $C_{28}H_{26}O_3N_4$, vilket icke kan förklaras av den senare formeln, men väl av XI genom oxidation av NH_2-gruppen till en nitrosogrupp. Denna förening blir då sammansatt:

[1] Soc. 85, 1490 [1904].

$$\text{XII} \qquad \begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5 . N . NO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3O . C_6H_4 . C . CHOH . CH . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad N . NH . C_6H_5 \end{array}$$

Med benzaldehyd reagerar XI lätt under vattenutträde, vilket utgör ett ytterligare bevis för formelns riktighet, emedan hydrazobenzol enligt RASSOW och LUMMERZHEIM[1] icke reagerar med benzaldehyd till benzhydrazoin, utan oxideras till azobenzol. Benzylidenderivatet blir då sammansatt:

$$\text{XIII} \qquad \begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5 . N . N : CH . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3O . C_6H_4 . C . CHOH . CH . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad N . NH . C_6H_5 \end{array}$$

Föreningen XI förlorar mycket lätt vatten och fenylhydrazin och övergår i difenylanisylpyrazol (X). Till följd härav har hydroxylgruppens plats ej kunnat bestämmas Vid de tre förut omnämnda syrorna sker sprängningen av oxidogruppen så, att hydroxylgruppen blir bunden vid den kolatom, som binder karbonylgruppen. Som detta också är förhållandet vid inverkan av hydroxylamin på anisoylfenyloxidoetan, har jag därför antagit, att så sker även här.

Vid inverkan av brom på difenylanisylpyrazol bildas ett monobromsubstitutionsderivat, där bromatomen på grund av den lätthet, varmed reaktionen sker, ej torde vara bunden vid någon af fenylgrupperna, utan vid pyrazolringen. Då föreningen XI så lätt övergår i difenylanisylpyrazol, skulle man vänta, att vid bromering även här få samma substitutionsprodukt. Så är emellertid icke för-

[1] J. pr. [2] 64, 163 [1901].

hållandet, utan en förening $C_{22}H_{18}ON_2Br_2$ bildas. Den avfärgar varken kaliumpermanganat i acetonlösning eller brom i isättikelösning, varför den ej kan vara ett dibromsubstitutionsderivat av föreningen:

$$\begin{array}{l} CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, \underset{\underset{\displaystyle N \,.\, NH \,.\, C_6H_5}{\|}}{C} \,.\, CH : CH \,.\, C_6H_5 \end{array}$$

Den enda möjligheten är då, att det föreligger en dibromsubstitutionsprodukt av 1,5-difenyl-3-anisyl-pyrazolin:

$$\begin{array}{lllll} CH_3O \,.\, C_6H_4 \,. & C & .\, CH_2 \,. & CH & .\, C_6H_5 \\ & \| & & | & \\ & N & \text{———} & N & .\, C_6H_5 \end{array}$$

Man skulle vänta, att bromatomerna ersatt väte i pyrazolinringen. Emellertid angripes föreningen endast obetydligt vid kokning med natriumalkoholat. Brist på material omöjliggjorde en fortsatt undersökning.

Försök gjordes att genom behandling av benzal-p-metoxiacetofenondibromid med fenylhydrazin enligt reaktionsschemat

$$CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, CO \,.\, CHBr \,.\, CHBr \,.\, C_6H_5 + C_6H_5 \,.\, NH \,.\, NH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{lllll} CH_3O \,.\, C_6H_4 \,. & C & .\, CHBr \,. & CH & .\, C_6H_5 \\ & \| & & | & \\ & N & \text{———} & N & .\, C_6H_5 \end{array}$$

erhålla en förening, som möjligen skulle kunna överföras i bromsubstitutionsprodukterna. Emellertid reagerade dibromiden ej ens vid 5 timmars uppvärmning på vattenbad med fenylhydrazin och isättika.

Behandling med ättiksyreanhydrid.

Med ättiksyreanhydrid kan oxidoföreningen kokas flera timmar utan inverkan. Övergjutes den åter med ättiksyreanhydrid försatt med koncentrerad svavelsyra,[1] inträder reaktion redan vid vanlig temperatur under bildning av anisoylfenylglykoldiacetat:

XIV $$\begin{matrix} CH_3O.C_6H_4.CO.CH.CH.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_3CO.O \quad O.COCH_3 \end{matrix}$$

För att erhålla motsvarande glykol kokades diacetatet med alkoholiskt kali, men som reaktionsprodukt erhölls i stället anisylbenzylketon:

XV $$CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_5.$$

Samma resultat erhölls vid kokning med utspädd svavelsyra.

Denna reaktion står i nära samband med omlagringen av glykoler i aldehyder och ketoner. Ingående är denna fråga studerad av Tiffeneau,[2] enligt vilken vid en disekundär glykol omlagring till aldehyd enligt reaktionsschemat:[3]

$$R.CHOH.CHOH.R' \rightarrow R.CH:C(OH).R' \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH.CHO$$

endast kan äga rum, om en aromatisk radikal är bunden vid den kolatom, som binder den syreatom, som icke utträder vid vattenavspjälkningen. Som här detta villkor

[1] Japp och Michie, Soc. **83**, 285 [1903]; Hoering, B. **40**, 1099 [1907].
[2] A. ch. [8], **10**, 322 [1907]; **16**, 237 [1909].
[3] Angående mellanprodukten se Tiffeneau loc. cit. sid. 327, 376.

är uppfyllt, kan reaktionen förklaras genom att antaga omlagring av den primärt bildade glykolen till en β-keton-aldehyd,

$$CH_3O.C_6H_4.CO.CHOH.CHOH.C_6H_5 \rightarrow \begin{matrix} CH_3O.C_6H_4.CO \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!\rangle CH.CHO,$$

som sedan på vanligt sätt spjälkas i anisylbenzylketon och myrsyra.

Omlagringen av glykoler till aldehyder eller ketoner äger rum vid inverkan av utspädd svavelsyra. Någon uppgift, att den skulle försiggå vid inverkan av alkalier, har jag ej funnit.

Vid dylika omlagringar har understundom antagits,[1] att etylenoxider skulle bildas som mellanprodukter. Häremot ha invändningar gjorts bl. a. av Tiffeneau[2] och Meerwein.[3] I här föreliggande fall är tydligen antagandet av en intermediär oxid omöjligt.

För att om möjligt erhålla ett annat exempel på denna reaktion behandlades p-klorbenzoylfenyloxidoetan med ättiksyreanhydrid och koncentrerad svavelsyra. Även här bildades ett diacetat, men vid inverkan av alkalier avspjälkades vatten under bildning av p-klorfenyl-[β-fenyl-α-oxivinyl]-keton, alltså på motsatt sätt mot förut.

Inverkan av alkalier.

Vid försiktig inverkan av alkalier i alkohollösning på anisoylfenyloxidoetan inträder omlagring i en α-diketon, som till o-fenylendiamin, hydroxylamin och fenylhydrazin

[1] Erlenmeyer jun., A. **316**, 83 [1901]; Krassusky, C. **1902** II, 1095
[2] loc. cit. sid. 324, 346, 375.
[3] A. **396**, 210 [1913].

förhåller sig på vanligt sätt. Den erhållna kroppen ger emellertid också de vanliga enolreaktionerna. Den löser sig sålunda i alkalier, reagerar momentant med brom, ger lätt ett benzoylderivat och färgas av järnklorid. Föreningen är alltså diketonens enolform, anisyl-[β-fenyl-α-oxivinyl]-keton:

XVI $CH_3O.C_6H_4.CO.C(OH):CH.C_6H_5$.

Den omlagras emellertid spontant till en del i ketoformen, anisylbenzylglyoxal, som erhålles fri från enolform genom att sönderdela monoximen med saltsyra.

Att oxidoföreningar omlagras av alkalier till ketoner, är ej förut bekant. En addition av kaliumhydrat under sprängning av oxidogruppen har Erhart[1] iakttagit vid pyrodruvsyrans glycidester:

$$CH_3.CO.CO.OCH_2.\underset{\diagdown\,\diagup}{\overset{O}{CH}}.CH_2 + KOH =$$
$$= CH_3.CO.CO.OCH_2.CHOH.CH_2OK$$

Någon dylik bildning av en glykol som intermediär produkt, vilket Klages[2] antager vara fallet vid liknande omlagringar, kan tydligen ej äga rum här.

Att däremot oxider vid behandling med utspädd svavelsyra lätt omlagras i isomera aldehyder eller ketoner, är många gånger iakttaget.[3] Så äger också rum här, men detta framställningssätt är mindre användbart, emedan reaktionsprodukten utgöres av nyss nämnda ketoform (för övrigt ej ren), som ej kristalliserar.

[1] M. **6**, 511 [1885].
[2] B. **38**, 1970 [1905].
[3] Se Tiffeneau, A. ch. [8] **10**, 331 [1907].

Genom denna reaktion erbjudes möjlighet att syntetisera de hittills okända α-diketonerna inom dibenzylmetangruppen. Ett par av dessa omtalas i den experimentella delen.

Genom att koka isonitrosobenzylacetofenon med starka syror erhöll WIELAND[1] en med vattenånga flyktig gul olja, som han ansåg vara difenylpropanseriens α-diketon. Något annat om denna kropp har sedan ej publicerats.

Vid behandling av benzoylfenyloxidoetan med kaliumhydrat i alkohollösning erhöll WIDMAN[2] en gul olja, som med o-fenylendiamin gav 2-fenyl-3-benzyl-kinoxalin och således måste utgöras av fenylbenzylglyoxal. Undersökningen av denna förening överlämnades åt mig.

Det visade sig, att reaktionen förlöpte på motsvarande sätt som vid anisoylfenyloxidoetan. Sedan oljan bringats att kristallisera, erhölls en kropp, som var löslig i alkalier och färgades av järnklorid och alltså var diketonens enolform, fenyl-[β-fenyl-α-oxi-vinyl]-keton:

$$C_6H_5 . CO . C(OH) : CH . C_6H_5$$

Den omlagrades delvis till en gul olja, som tydligen är ketoformen, liksom den av WIELAND erhållna produkten. Denna färgas, som jag funnit, icke av järnklorid och ger med o-fenylendiamin samma kinoxalinderivat.

Anisylfenyloxivinylketon ger med beräknad mängd hydroxylaminklorhydrat en monoxim. Denna har även kunnat erhållas på ett annat sätt. Genom att reducera benzal-p-metoxiacetofenon med zink och isättika erhölls benzyl-p-metoxiacetofenon,

[1] B. **36**, 3019 [1903].
[2] B. **49**, 484 [1916].

XVII $CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$

vars isonitrosoderivat

XVIII $CH_3O.C_6H_4.CO.\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}.CH_2.C_6H_5$

befanns vara identiskt med monoximen.

Genom att reducera benzalacetofenon med zink och isättika har SCHNEIDEWIND[1] framställt benzylacetofenon. Han iakttog, att samtidigt bildades en kropp med hög smältpunkt. Denna förening framställdes sedermera enligt samma metod av HARRIES och HÜBNER,[2] som isolerade den i form av färglösa nålar med smältpunkt 270°, lösliga i xylol, men olösliga i de flesta andra organiska lösningsmedel. Analys gav formeln $C_{30}H_{26}O_2$. De ansågo den vara dibenzoyldifenylbutan:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO.CH_2.CH.C_6H_5 \\ C_6H_5.CO.CH_2.\underset{|}{C}H.C_6H_5 \end{array}$$

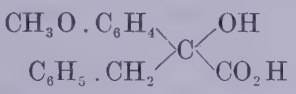
Samma åsikt har uttalats av WISLICENUS och LEHMANN[3] samt av BENRATH.[4]

En alldeles analog förening $C_{32}H_{30}O_4$ bildas vid framställningen av benzyl-p-metoxiacetofenon. Den torde därför böra betraktas som γ, δ-difenyl- α, ζ-dianisyl- α, ζ-diketo-hexan:

XIX $$\begin{array}{l} CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2.CH.C_6H_5 \\ CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2.\underset{|}{C}H.C_6H_5 \end{array}$$

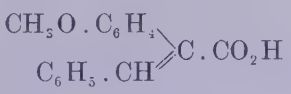
[1] B. **21**, 1325 [1888].
[2] A **296**, 327 [1897].
[3] A. **302**, 202 [1898].
[4] J. pr. [2] **73**, 388 [1906].

Vid intensivare inverkan av alkalier på anisoylfenyloxidoetan undergår den primärt bildade α-diketonen benzilsyreomlagring, och man erhåller β-fenyl-α-anisyl-α-oxipropionsyra:

XX 

Den oxideras nämligen av kaliumbikromat och isättika till anisylbenzylketon (XV). Jämte XX bildas som biprodukt en med denna isomer syra, som vid oxidation ej gav någon kristalliserande produkt. Dess konstitution har ej kunnat bestämmas.

Kokas fenylanisyloxipropionsyra med ättiksyreanhydrid och natriumacetat, erhålles icke något acetylderivat, utan syran förlorar en molekyl vatten och övergår i β-fenyl-α-anisyl-akrylsyra:

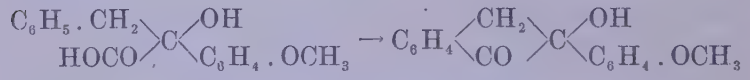
XXI 

Denna ger vid oxidation med kaliumpermanganat benzaldehyd, vilket ytterligare bevisar syrornas konstitution.

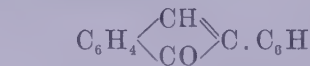
Helt olika blir förhållandet, när fenylanisyloxipropionsyra behandlas med ättiksyreanhydrid vid närvaro av koncentrerad svavelsyra. Man erhåller då en vid 241° smältande ljusröd kropp, som är olöslig i natronlut och vid analys visar sig vara sammansatt $C_{18}H_{14}O_3$. Enligt formeln har alltså föreningen bildats därigenom, att syran förlorat två molekyler vatten och en väteatom utbytts mot en acetylgrupp. Vore ättiksyreanhydrid ej närvarande, utan i stället ett annat lösningsmedel, skulle man vänta att få en substans $C_{16}H_{12}O_2$. Också erhölls vid kokning

av syran med isättika och koncentrerad svavelsyra en så sammansatt mörkröd kropp, som smälte vid 263—265°. Vid kokning med ättiksyreanhydrid och koncentrerad svavelsyra förändras den ej, varför någon hydroxylgrupp ej kan finnas kvar, vilket för övrigt på grund av reaktionsbetingelserna torde vara självklart.

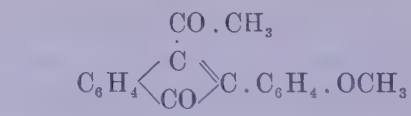
Som Roser[1] först funnit, kondenseras substituerade kanel- och hydrokanelsyror vid inverkan av koncentrerad svavelsyra till indon- resp. hydrindonderivat. I enlighet härmed skulle reaktionen då förlöpa på följande sätt:



Denna produkt förlorar sedan vatten och övergår i β-anisylindon:

XXII 

Föreningen $C_{18}H_{14}O_3$ skulle då vara γ-acetyl-β-anisylindon:

XXIII 

Som indonderivat äro färgade, ofta röda, är föreningarnas färg härigenom förklarad. Emellertid äro smältpunkterna oväntat höga. Så smälter β, γ-difenylindon[2] vid 151°, β-fenyl-o-, -m- och -p-nitroindon[3] vid 139°, 205° och 215—217° resp. Dessutom är substansen $C_{16}H_{12}O_2$ ganska svårlöslig i de vanliga organiska lösningsmedlen. Som

[1] B. **20**, 1273 [1887].
[2] Heyl och Meyer, B. **28**, 2787 [1895].
[3] Bakunin, G. **30** II, 340 [1900].

man av detta kunde förmoda, att föreningarna voro mera invecklat sammansatta kondensationsprodukter, gjordes för XXIII en bestämning av molekylarvikten. Denna befanns emellertid svara mot den enkla formeln. Föreningarna måste därför tillskrivas ovan angivna konstitution. — Ur fenylanisylakrylsyra (XXI) bildas de ej vid motsvarande behandling.

Acetylanisylindon reagerar vid vanlig temperatur med brom och vid kokning i isättikelösning med hydroxylamin. Reaktionsprodukterna äro röda, kristalliserande kroppar, som emellertid äro blandningar av olika substanser och ej kunnat erhållas rena.

Experimentell del.

Anisoylfenyloxidoetan.

30 gr p-kloracetylanisol, framställd enligt TUTIN,[1] och 25 gr benzaldehyd försättas med c:a 150 cm^3 alkohol. Blandningen avkyles med isvatten, och en alkohollösning av 3,75 gr natrium tillsättes droppvis och under ständig omskakning. Sedan allt natrium tillsatts, får reaktionsblandningen stå ett par timmar, varefter produkten utfälles med vatten, försatt med litet ättiksyra. Efter omkristallisation ur alkohol erhålles föreningen i färglösa rombiska tavlor, som smälta vid 82°. Utbyte omkring 90 % av det teoretiska.

Analys:

0,1807 gr substans gav 0,4991 gr CO_2 och 0,0906 gr H_2O.

	Ber. för $C_{16}H_{14}O_3$	Funnet
C	75,56	75,33
H	5,55	5,61

Föreningen är lättlöslig i benzol, isättika och varm alkohol. Den löses icke i natronlut, men färgas gul vid kokning därmed till följd av bildning av anisylfenyloxivinylketon (XVI). Färgas icke av järnklorid i alkohol-

[1] Soc. 97, 2503 [1910].

eller acetonlösning. Den reagerar i isättikelösning med aminer, särskilt lätt med anilin, men några kristalliserande produkter ha ej erhållits. Jodväte adderas icke, utan oxideras till fri jod. Av acetylklorid fri från klorväte angripes den under bildning av en smetig produkt. Med fenol kunde den ej bringas att reagera.[1] Vid reduktion med zink och isättika bildas benzyl-p-metoxiacetofenon.

o-Metoxibenzoylfenyloxidoetan.

Enligt Tutin bildas vid inverkan av kloracetylklorid på anisol utom p-kloracetylanisol även motsvarande ortoderivat, som vid omkristallisation av råprodukten kvarstannar i moderluten. Denna indunstas, och de avskilda kristallerna skiljas genom utplockning. Som Tutin anger, kan man även genom destillation med vattenånga någorlunda skilja de båda isomererna, då ortoderivatet är flyktigare. Ehuru det så erhållna preparatet innehåller ej så litet paraförening, kan det omedelbart användas för framställning av oxidoföreningen genom behandling med benzaldehyd och natriumalkoholat på samma sätt som förut. Den så erhållna produkten hade redan efter en omkristallisation ur alkohol den riktiga smältpunkten 124°, som alltså ligger åtskilligt högre än paraföreningens. Föreningen bildar färglösa prismer, som äro tämligen lättlösliga i varm alkohol och lättlösliga i benzol och isättika. Den är olöslig i natronlut och färgas ej av järnklorid.

Analys:

0,1702 gr substans gav 0,4716 gr CO_2 och 0,0835 gr H_2O.

[1] Jämför Lindeman, B. 24, 2145 [1891]; Boyd och Marle, Soc. 97, 1788 [1910].

	Ber. för $C_{16}H_{14}O_3$	Funnet
C	75,56	75,55
H	5,55	5,49

p-Toluylfenyloxidoetan.

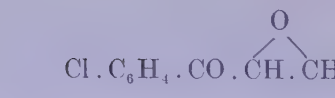
Denna förening framställes genom att kondensera p-kloracetyltoluol med benzaldehyd på vanligt sätt. Den kristalliserar ur alkohol i färglösa blad, som smälta vid 85° och äro tämligen svårlösliga i ligroin, men lättlösliga i övriga organiska lösningsmedel.

Analys:

0,1786 gr substans gav 0,5263 gr CO_2 och 0,0939 gr H_2O.

	Ber. för $C_{16}H_{14}O_2$	Funnet
C	80,63	80,37
H	5,93	5,88

p-Klorbenzoylfenyloxidoetan.



Framställes ur p-klor-ω-kloracetofenon, benzaldehyd och natriumalkoholat. Färglösa nålar, som äro tämligen lättlösliga i varm alkohol och lättlösliga i isättika och benzol. Smältpunkten ligger vid 123°.

Analys:

0,3102 gr substans gav 0,7935 gr CO_2, 0,1208 gr H_2O och 0,0421 gr Cl.

	Ber. för $C_{15}H_{11}O_2Cl$	Funnet
C	69,62	69,77
H	4,29	4,36
Cl	13,71	13,57

α-Fenyl-γ-anisyl-γ-keto-α-oxi-β-klor-propan (I).

Anisoylfenyloxidoetan övergjutes med kall alkohol mättad med klorväte. Inom kort utkristalliserar klorhydrinen och renas genom omkristallisation ur metylalkohol. Den erhålles i färglösa prismer, som smälta vid 117° och äro lättlösliga i de vanliga organiska lösningsmedlen utom i ligroin. Utbytet uppgår blott till omkring 50 % av det teoretiska, emedan samtidigt en stor del av oxidoföreningen omlagras till anisylbenzylglyoxal.

Vid behandling med fenylhydrazin och isättika bildas ej någon fenylhydrazon, utan klorväte avspjälkas, och difenylanisylpyrazol (X) erhålles. Vid inverkan av cyankalium återbildas anisoylfenyloxidoetan. Klor ersättes ej av jod vid kokning med jodnatrium i alkohollösning.

Analys:

0,1938 gr substans gav 0,4680 gr CO_2, 0,0921 gr H_2O och 0,0236 gr Cl.

	Ber. för $C_{16}H_{15}O_3Cl$	Funnet
C	66,07	65,86
H	5,20	5,32
Cl	12,20	12,18

Acetylderivat av I.

Klorhydrinen övergjutes med ättiksyreanhydrid, som försatts med ett par droppar koncentrerad svavelsyra. Efter en halvtimme utfälles reaktionsprodukten med vatten och omkristalliseras ur alkohol. Den bildar färglösa blad, som smälta vid 72° och äro lättlösliga i de vanliga organiska lösningsmedlen.

Analys:

0,1751 gr substans gav 0,4182 gr CO_2, 0,0819 gr H_2O och 0,0186 gr Cl.

	Ber. för $C_{18}H_{17}O_4Cl$	Funnet
C	64,94	65,14
H	5,15	5,23
Cl	10,66	10,62

α-Fenyl-γ-anisyl-γ-keto-β-oxi-α-klor-propan (II).

10 gr anisoylfenyloxidoetan lösas i kall isättika, en ringa mängd vatten tillsättes och slutligen 4 gr acetylklorid. Efter några minuter utfälles produkten med vatten och erhålles som en gul, halvfast massa. Denna löses i varm alkohol, och efter några timmar har en kristallmassa avskilts. Denna omkristalliseras ur alkohol, då man erhåller små färglösa nålar, som smälta vid 110° och äro lättlösliga i de vanliga organiska lösningsmedlen (utom ligroin), dock något mindre än den andra klorhydrinen. Utbytet är även här omkring 50 % av det teoretiska.

Föreningen erhålles även genom att inleda klorväte i en benzollösning av anisoylfenyloxidoetan. Vid behandling med fenylhydrazin i isättikelösning förlorar den klor-

väte under bildning av anisylbenzylglyoxal, som sedan bildar anisylbenzylglyoxalfenylosazon.

Analys:

0,2120 gr substans gav 0,5110 gr CO_2, 0,0976 gr H_2O och 0,0252 gr Cl.

	Ber. för $C_{16}H_{15}O_3Cl$	Funnet
C	66,07	65,74
H	5,20	5,15
Cl	12,20	11,89

Acetylderivat av II.

Detta erhålles på samma sätt som det förra. Det kristalliserar ur alkohol i färglösa, lättlösliga prismer, som smälta vid 84°.

Analys:

0,1781 gr substans gav 0,4216 gr CO_2, 0,0852 gr CO_2 och 0,0188 gr Cl.

	Ber. för $C_{18}H_{17}O_4Cl$	Funnet
C	64,94	64,56
H	5,15	5,35
Cl	10,66	10,56

2-Anisyl-3-[α-klorbenzyl]-kinoxalin (III).

3 gr II lösas i kall isättika, varefter tillsättes 1 gr natriumbikromat, som lösts i litet vatten och försatts med ett par droppar koncentrerad svavelsyra. Sedan lösningen uppvärmts svagt på vattenbad under några minuter, utfälles reaktionsprodukten med vatten och erhålles

som en gul olja, som extraheras med eter. Etern avdestilleras, återstoden löses i kall metylalkohol och försättes med 0,8 gr o-fenylendiamin. Efter några minuter utkristalliserar kinoxalinderivatet. Efter omkristallisation ur alkohol bildar det små färglösa nålar, som smälta vid 92—93° och äro lättlösliga i alkohol och benzol.

Analys:

0,1813 gr substans gav 0,4857 gr CO_2, 0,0795 gr H_2O och 0,0180 gr Cl.

	Ber. för $C_{22}H_{17}ON_2Cl$	Funnet
C	73,21	73,06
H	4,75	4,91
Cl	9,83	9,93

Anisoylfenyloxidoetan-oxim (IV).

5 gr anisoylfenyloxidoetan försättas med en alkohollösning av 3 gr hydroxylaminklorhydrat och 6 gr natriumacetat. Lösningen uppvärmes lindrigt och får stå 24 timmar, då föreningen utkristalliserar. Efter omkristallisation ur metylalkohol bildar den färglösa blad, som smälta vid 125—126° och äro lättlösliga i de vanliga organiska lösningsmedlen utom ligroin.

Analys:

I. 0,2019 gr substans gav 0,5271 gr CO_2 och 0,1034 gr H_2O.

II. 0,1963 gr substans gav 9,2 cm^3 torr kvävgas vid 17° och 751 mm.

	Ber. för $C_{16}H_{15}O_3N$	Funnet I	Funnet II
C	71,34	71,20	—
H	5,62	5,73	—
N	5,21	—	5,45

Föreningen omlagras ytterst lätt i fenylanisyloxidihydroisoxazol (V) såväl genom inverkan av alkalier som mineralsyror och även vid uppvärmning av en isättikelösning. Också vid längre tids förvaring inträder partiell omlagring.

5-Fenyl-3-anisyl-4-oxi-4,5-dihydro-isoxazol (V).

Anisoylfenyloxidoetan uppvärmes kort stund i alkohollösning med dubbla beräknade mängden hydroxylaminklorhydrat. Vid avsvalning utkristalliserar föreningen. Den erhålles ur utspädd alkohol i färglösa fina nålar, som smälta vid 150° och äro lättlösliga i organiska lösningsmedel utom ligroin. Den bildas även i betydlig mängd vid framställning av oximen. Man utfäller hela reaktionsprodukten med vatten, avlägsnar smetiga föroreningar med metylalkohol och tillsätter några droppar saltsyra vid omkristallisationen. Utbytet är enligt denna metod bättre, men preparatet blir lätt något gulaktigt. Föreningen kan även erhållas genom att koka klorhydrinen II 3 timmar i alkohollösning med hydroxylaminklorhydrat.

Analys:

I. 0,1959 gr substans gav 0,5101 gr CO_2 och 0,1020 gr H_2O.

II. 0,2341 gr substans gav 10,8 cm^3 torr kvävgas vid 14° och 767 mm.

	Ber. för $C_{16}H_{15}O_3N$	Funnet I	Funnet II
C	71,34	71,02	—
H	5,62	5,83	—
N	5,21	—	5,54

Utfälles föreningen med vatten ur en alkohollösning och tillsättes natronlut, löses den icke. Den förblir oförändrad vid kokning med isättika och koncentrerad saltsyra. Den angripes ej vid kokning med zinkgrått och isättika eller med fosforpentaklorid i benzollösning. Vid lindrig uppvärmning med koncentrerad svavelsyra bildas fenylanisylisoxazol.

Acetylderivat av V.

En kvantitet V kokas några minuter med ättiksyreanhydrid och en droppe koncentrerad svavelsyra. Sedan reaktionsprodukten utfällts med vatten, omkristalliseras den ur alkohol. Man erhåller små färglösa prismer, som smälta vid 128° och äro svårlösliga i ligroin, men lättlösliga i övriga organiska lösningsmedel. Föreningen bildas även, ehuru i ganska ringa mängd, vid 3 timmars kokning av acetatet till klorhydrinen II med hydroxylaminklorhydrat och alkohol.

Analys:

0,1708 gr substans gav 0,4335 gr CO_2 och 0,0860 gr H_2O.

	Ber. för $C_{18}H_{17}O_4N$	Funnet
C	69,43	69,22
H	5,51	5,63

5-Fenyl-3-anisyl-5-oxi-4,5-dihydro-isoxazol (VI).

Denna förening bildas i ringa mängd vid 3 timmars kokning av en alkohollösning av anisoylfenyloxidoetan med hydroxylaminklorhydrat. Bättre resultat erhålles, om klorhydrinen I kokas 3 timmar med 1 ½ mol. hydroxylaminklorhydrat och alkohol. Föreningen är tämligen lättlöslig i isättika och benzol, men tämligen svårlöslig i alkohol och kristalliserar därur i färglösa blad, som smälta vid 185°. Den är olöslig i natronlut, även efter utfällning ur en alkohollösning, och förändras ej vid kokning med koncentrerad saltsyra. Vid lindrig uppvärmning med koncentrerad svavelsyra bildas fenylanisylisoxazol, likaså vid kokning med fosforpentaklorid i benzollösning.

Analys:

I. 0,1668 gr substans gav 0,4359 gr CO_2 och 0,0836 gr H_2O.

II. 0,2033 gr substans gav 9,6 cm³ torr kvävgas vid 14° och 750 mm.

	Ber. för $C_{16}H_{15}O_3N$	Funnet I	Funnet II
C	71,34	71,27	—
H	5,62	5,61	—
N	5,21	—	5,54

Acetylderivat av VI.

Denna förening bildas i ringa mängd vid 3 timmars kokning av klorhydrinen I i alkohollösning med hydroxylaminklorhydrat. Den framställes genom att koka föregående förening (VI) med ättiksyreanhydrid försatt med

en droppe koncentrerad svavelsyra. Den kristalliserar ur alkohol i färglösa blad, som smälta vid 152—153°.

Analys:

0,1871 gr substans gav 0,4783 gr CO_2 och 0,0916 gr H_2O.

	Ber. för $C_{18}H_{17}O_4N$	Funnet
C	69,43	69,72
H	5,51	5,48

5-Fenyl-3-anisyl-4-isonitroso-4,5-dihydro-isoxazol (VII).

Denna förening bildas tillika med V och VI vid några timmars kokning av anisoylfenyloxidoetan med hydroxylaminklorhydrat i alkohollösning. Sedan den utkristalliserade massan avfiltrerats, fälles moderluten med vatten, då en smetig produkt utfaller, som behandlas med eter, då en fast kropp avskiljes. Den erhålles bättre genom att koka klorhydrinen I i 3 timmar med alkohol och ett stort överskott hydroxylaminklorhydrat. Efter omkristallisation ur isättika bildar föreningen mycket små, färglösa nålar, som smälta vid 225° under häftig gasutveckling och förkolning. Den är svårlöslig i kokande isättika och nästan olöslig i övriga organiska lösningsmedel, men löses utan färg i natronlut. Av koncentrerad svavelsyra löses den lätt och utfaller oförändrad vid tillsats av vatten.

Analys:

I. 0,1699 gr substans gav 0,4227 gr CO_2 och 0,0762 gr H_2O.

II. 0,2691 gr substans gav 22,2 cm^3 torr kvävgas vid 15° och 757 mm.

	Ber. för $C_{16}H_{14}O_3N_2$	Funnet I	Funnet II
C	68,05	67,85	—
H	5,00	5,02	—
N	9,93	—	9,74

5-Fenyl-3-anisyl-4-oxi-pyrazolin (VIII).

5 gr anisoylfenyloxidoetan kokas 5 minuter i alkohollösning med 2,5 gr hydrazinhydrat. Vid avsvalning avskiljes en kristallmassa, som omkristalliseras ur alkohol. Man erhåller färglösa nålar, som smälta vid 176—177° under sönderdelning. Föreningen är tämligen svårlöslig i alkohol, men lättlöslig i benzol och aceton. Den löses i utspädd saltsyra och utfaller oförändrad vid tillsats av natronlut.

Analys:

I. 0,1930 gr substans gav 0,5055 gr CO_2 och 0,1067 gr H_2O.

II. 0,1962 gr substans gav 18,5 cm^3 torr kvävgas vid 22° och 744 mm.

	Ber. för $C_{16}H_{16}O_2N_2$	Funnet I	Funnet II
C	71,60	71,43	—
H	6,02	6,19	—
N	10,45	—	10,68

Diacetylderivat av VIII.

Oxipyrazolinen övergjutes med ättiksyreanhydrid, som förut försatts med en minimal mängd koncentrerad svavelsyra. Sedan lösningen fått stå ett par timmar, utfäl-

les reaktionsprodukten med vatten och omkristalliseras ur isättika. Den bildar små färglösa prismer, som äro tämligen svårlösliga i alkohol, tämligen lättlösliga i benzol och lättlösliga i isättika. Smältpunkten ligger vid 195—196°.

Analys:

I. 0,1981 gr substans gav 0,4961 gr CO_2 och 0,0999 gr H_2O.

II. 0,1725 gr substans gav 12,4 cm^3 torr kvävgas vid 18° och 746 mm.

	Ber. för $C_{20}H_{20}O_4N_2$	Funnet I	II
C	68,15	68,30	—
H	5,72	5,64	—
N	7,96	—	8,28

5-Fenyl-3-anisyl-1-nitroso-4-oxi-pyrazolin.

Oxipyrazolinen (VIII) löses i kall isättika och försättes med överskott av natriumnitritlösning. Vid tillsats av vatten utfaller nitrosoföreningen och kristalliserar ur alkohol i svagt gula nålar, som smälta vid 148° under gasutveckling.

Analys:

I. 0,2136 gr substans gav 0,5079 gr CO_2 och 0,1021 gr H_2O.

II. 0,1885 gr substans gav 23,2 cm^3 torr kvävgas vid 19° och 758 mm.

	Ber. för $C_{16}H_{15}O_3N_3$	Funnet I	II
C	64,61	64,85	—
H	5,09	5,35	—
N	14,15	—	14,35

Föreningen är lättlöslig i alkohol och eter, men tämligen svårlöslig i benzol. Vid LIEBERMANN's nitrosoreaktion uppstår grönfärgning i stället för den vanliga blåa färgen.

Acetylderivat av 5-fenyl-3-anisyl-1-nitroso-4-oxi-pyrazolin.

Nitrosoderivatet övergöts vid vanlig temperatur med ättiksyreanhydrid, som försatts med ett spår koncentrerad svavelsyra. Reaktionsprodukten utfälldes med vatten och omkristalliserades ur aceton + alkohol, varur den erhölls i små ljusgula prismer, som smälte vid 177° under gasutveckling.

Analys:

I. 0,1633 gr substans gav 0,3813 gr CO_2 och 0,0760 gr H_2O.

II. 0,1388 gr substans gav 14,8 cm³ torr kvävgas vid 17° och 750 mm.

	Ber. för $C_{18}H_{17}O_4N_3$	Funnet I	Funnet II
C	63,69	63,68	—
H	5,05	5,21	—
N	12,39	—	12,39

Föreningen är svårlöslig i alkohol och benzol, men tämligen lättlöslig i aceton. Vid LIEBERMANN's nitrosoreaktion uppstår även här grön färg.

5-Fenyl-3-anisyl-pyrazol (IX).

Denna förening bildas vid kokning av fenylanisyloxipyrazolin (VIII) med isättika eller alkoholiskt kali. Den

framställes bäst genom att uppvärma α-oxianisyliden-acetofenon med alkohol och hydrazinhydrat. Omkristalliserad ur alkohol bildar den färglösa nålar, som smälta vid 159—160° och äro tämligen lättlösliga i alkohol och eter, mycket lättlösliga i isättika, benzol och aceton.

Analys:

I. 0,1729 gr substans gav 0,4840 gr CO_2 och 0,0900 gr H_2O.

II. 0,1632 gr substans gav 15,9 cm^3 torr kvävgas vid 17° och 745 mm.

	Ber. för $C_{16}H_{14}ON_2$	Funnet I	Funnet II
C	76,76	76,35	—
H	5,64	5,82	—
N	11,20	—	11,24

Acetylderivat av IX.

Denna förening erhålles lätt vid kokning av fenylanisylpyrazol med ättiksyreanhydrid. Den kristalliserar ur alkohol i färglösa, hopfiltade nålar, som smälta vid 88° och äro lättlösliga i vanliga organiska lösningsmedel utom i ligroin.

Analys:

0,1827 gr substans gav 0,4979 gr CO_2 och 0,0906 gr H_2O.

	Ber. för $C_{18}H_{16}O_2N_2$	Funnet
C	73,93	74,32
H	5,52	5,55

1,5-Difenyl-3-anisyl-pyrazol (X).

2 gr anisoylfenyloxidoctan kokas 20 minuter med isättika och 1 gr fenylhydrazin. Ur alkohol kristalliserar föreningen i långa färglösa nålar, som smälta vid 140°. Den är tämligen svårlöslig i alkohol, tämligen lättlöslig i eter och lättlöslig i benzol, isättika och aceton. Den kan på samma sätt framställas ur α-oxianisyliden-acetofenon.

Analys:

I. 0,1566 gr substans gav 0,4636 gr CO_2 och 0,0781 gr H_2O.

II. 0,1863 gr substans gav 14,3 cm³ torr kvävgas vid 21° och 747 mm.

	Ber. för $C_{22}H_{18}ON_2$	Funnet I	Funnet II
C	80,94	80,74	—
H	5,56	5,58	—
N	8,59	—	8,76

Brom-1,5-difenyl-3-anisyl-pyrazol.

2 gr difenylanisylpyrazol lösas vid vanlig temperatur i isättika, varefter 1 gr brom tillsättes. Reaktionsprodukten utfälles med vatten och omkristalliseras ur alkohol + benzol. Den bildar färglösa nålar, som smälta vid 149° och äro svårlösliga i alkohol, men lättlösliga i benzol.

Analys:

I. 0,2376 gr substans gav 0,5707 gr CO_2, 0,0957 gr H_2O och 0,0468 gr Br.

II. 0,1563 gr substans gav 9,3 cm³ torr kvävgas vid 18° och 755 mm.

	Ber. för $C_{22}H_{17}ON_2Br$	Funnet I	Funnet II
C	65,17	65,51	—
H	4,23	4,51	—
N	6,92	—	6,93
Br	19,73	19,70	—

Föreningen reagerar vidare med brom under bildning av två nya kroppar, som ej närmare undersöktes.

γ-Fenyl-α-anisyl-γ-[N^{α}-fenyl-hydrazino]-α-keto-β-oxi-propan-fenylhydrazon (XI).

5 gr anisoylfenyloxidoetan övergöts med kall isättika och försattes med 6 gr fenylhydrazin. Lösningen fick stå två timmar vid vanlig temperatur, varefter vatten tillsattes, då en mycket voluminös, hartsig massa utföll. Då denna uppvärmdes med metylalkohol, erhölls en fast kropp, som efter omkristallisation ur benzol + ligroin bildade färglösa små nålar, som smälte vid 166° under sönderdelning. Utbyte omkring 4 gr.

Analys:

I. 0,1681 gr substans gav 0,4561 gr CO_2 och 0,0957 gr H_2O.

II. 0,1668 gr substans gav 0,4528 gr CO_2 och 0,0918 gr H_2O.

III. 0,1211 gr substans gav 12.8 cm^3 torr kvävgas vid 17° och 760 mm.

	Ber. för $C_{28}H_{28}O_2N_4$	I	Funnet II	III
C	74,29	74,00	74,04	—
H	6,24	6,37	6,16	—
N	12,39	—	—	12,44

Föreningen är svårlöslig i alkohol och eter, tämligen lättlöslig i isättika och lättlöslig i benzol och aceton. Den är ganska obeständig. En isättikelösning färgas redan vid vanlig temperatur efter en kort stund gulaktig. Kokande isättika överför den till difenylanisylpyrazol (X). Även i kokande alkohol- eller acetonlösning uppstår svag gulfärgning. Denna förorsakas av en mellanprodukt vid övergången till pyrazolderivatet. Om anisoylfenyloxidoetan försiktigt uppvärmes med isättika och ett stort överskott fenylhydrazin, utkristallisera vid avsvalning intensivt gula nålar, som emellertid ej kunnat erhållas rena från samtidigt bildad difenylanisylpyrazol.

Vid behandling av XI med benzoylklorid eller ättiksyreanhydrid erhölls icke något benzoyl- eller acetylderivat, utan endast difenylanisylpyrazol. Kaliumpermanganat i acetonlösning avfärgas under bildning av en röd massa, som ej kunnat erhållas kristalliserad.

γ-Fenyl-α-anisyl-γ-[fenyl-nitroso-amino]-α-keto-β-oxipropan-fenylhydrazon (XII).

2 gr XI löstes i kall isättika och försattes med 1,2 gr natriumnitrit, löst i litet vatten. Efter några minuter utfälldes reaktionsprodukten med vatten och erhölls som en gul, amorf massa, som var lättlöslig i de vanliga organiska lösningsmedlen (utom ligroin), men ej kristalliserade. Löstes den i kall alkohol eller isättika, utkristalliserade långsamt en minimal mängd substans. Bättre resultat erhölls, om produkten försiktigt uppvärmdes med utspädd saltsyra, tills den sammansintrat till en brunaktig massa. Löstes denna i varm alkohol, utkristalliserade föreningen omedelbart vid avsvalning. Ur benzol + ligroin erhölls

den därefter i mycket små, svagt ljusgula blad, som under livlig gasutveckling smälte vid 156—157°. Det så erhållna preparatet var identiskt med det, som utkristalliserade ur en utspädd alkohol- eller isättikelösning av primärprodukten.

Analys:

I. 0,1851 gr substans gav 0,4867 gr CO_2 och 0,0961 gr H_2O.

II. 0,1125 gr substans gav 11,8 cm³ torr kvävgas vid 21° och 768 mm.

	Ber. för $C_{28}H_{26}O_3N_4$	Funnet I	Funnet II
C	72,07	71,71	—
H	5,62	5,81	—
N	12,02	—	12,31

Föreningen är svårlöslig i alkohol och eter, men tämligen lättlöslig i benzol. I kall isättika är den svårlöslig, av varm sönderdelas den delvis. Den ger LIEBERMANN's nitrosoreaktion.

γ-Fenyl-α-anisyl-γ-[N^α-fenyl-N^β-benzyliden-hydrazino]-α-keto-β-oxi-propan-fenylhydrazon (XIII).

1 gr XI kokades några minuter med alkohol och 0,25 gr benzaldehyd, tills lösning inträdde. Vid avsvalning utföll en hartsig massa, som löstes genom att tillsätta några droppar benzol. Efter en stund utkristalliserade föreningen. Ur alkohol erhölls den i färglösa nålar, som smälte vid 141° och voro tämligen svårlösliga i alkohol, men lättlösliga i benzol.

Analys:

I. 0,1981 gr substans gav 0,5654 gr CO_2 oah 0,1088 gr H_2O.

II. 0,1266 gr substans gav 11,2 cm^3 torr kvävgas vid 14° och 762 mm.

	Ber. för $C_{35}H_{32}O_2N_4$	Funnet I	Funnet II
C	77,74	77,84	—
H	5,97	6,15	—
N	10,37	—	10,55

Dibrom-1,5-difenyl-3-anisyl-pyrazolin.

Löses XI i kall isättika och försättes med 2 atomer brom, märkes ingen bromväteutveckling, men vätskan mörknar hastigt, och kristaller av fenylhydrazinbromhydrat avskiljas. Tillsättes vatten, erhålles en gulaktig fällning, som så småningom kristalliserar ur en lösning i alkohol + benzol, men produkten synes ej vara enhetlig.

Användas åter 5—6 atomer brom, inträder genast livlig bromväteutveckling. Efter några minuter utfälles reaktionsprodukten med vatten, och överskott av brom avlägsnas med svavelsyrlighet. Efter omkristallisation ur benzolhaltig alkohol erhålles den i färglösa nålar, som smälta vid 165—166° och äro svårlösliga i alkohol, men lättlösliga i benzol. Den är icke identisk med någon av de kroppar, som erhållas vid fortsatt inverkan av brom på bromdifenylanisylpyrazol.

Analys:

I. 0,1525 gr substans gav 0,3060 gr CO_2, 0,0540 gr H_2O och 0,0506 gr Br.

II. 0,1573 gr substans gav 0,3143 gr CO_2, 0,0537 gr H_2O och 0,0518 gr Br.

III. 0,1699 gr substans gav 8,8 cm^3 torr kvävgas vid 17° och 755 mm.

	Ber. för		Funnet		
	$C_{22}H_{18}ON_2Br_2$	$C_{22}H_{16}ON_2Br_2$	I	II	III
C	54,32	54,55	54,72	54,49	—
H	3,73	3,33	3,96	3,82	—
N	5,77	5,79	—	—	6,06
Br	32,89	33,03	33,18	32,93	—

Som man vid analys av kvävehaltiga substanser enligt Dennstedt lätt erhåller något höga kol- och halogenvärden, ge dessa bestämningar här ingen ledning för valet mellan formlerna. På grund av vätebestämningarna måste föreningen dock tillerkännas sammansättningen $C_{22}H_{18}ON_2Br_2$. Den ger ej någon pyrazolinreaktion och avfärgar ej brom i isättikelösning eller kaliumpermanganat i acetonlösning. Angripes endast obetydligt av natriumalkoholat, t. o. m. vid ett par timmars kokning.

Anisoylfenylglykoldiacetat (XIV).

Anisoylfenyloxidoetan övergjutes med ättiksyreanhydrid, som förut försatts med koncentrerad svavelsyra (till 1 gr oxidoförening 5 gr ättiksyreanhydrid och 5 droppar svavelsyra). Substansen löses genast, och stark röd färg uppstår. Efter en halvtimme tillsättes vatten. Den erhållna gula massan kokas med metylalkohol, då en fast kropp avskiljes. Den omkristalliseras ur alkohol och erhålles i färglösa nålar, som äro tämligen svårlösliga i alkohol och eter, tämligen lättlösliga i isättika och lättlösliga

i benzol och aceton. Smältpunkten ligger vid 160°. Utbytet är endast omkring 30 % av den använda mängden oxidoförening, emedan till största delen bildas icke kristalliserande produkter.

Analys:

0,1735 gr substans gav 0,4288 gr CO_2 och 0,0880 gr H_2O.

	Ber. för $C_{20}H_{20}O_6$	Funnet
C	67,39	67,40
H	5,66	5,68

Anisylbenzylketon (XV).

Denna förening har förut framställts av Ney[1] ur anisol och fenylättiksyreklorid samt av Meisenheimer och Jochelson[2] genom reduktion av metoxibenziloxim.

Anisoylfenylglykoldiacetat kokas en stund med alkohol och kaliumhydrat eller utspädd svavelsyra. Reaktionsprodukten utfälles med vatten och omkristalliseras ur metylalkohol eller benzol + ligroin. Den kristalliserar i färglösa blad (ej i nålar, som Meisenheimer och Jochelson uppgiva), som smälta vid 77°. Analys I. Det lyckades ej att leda reaktionen så, att endast saponifikation, men ej omlagring inträdde. Även om diacetatet behandlades vid vanlig temperatur med ett ringa överskott natriumalkoholat, inträdde omlagring.

Samma förening erhålles genom 20 minuters uppvärmning på vattenbad av fenylanisyloxipropionsyra (XX) med

[1] B. 21, 2450 [1888].
[2] A. 355, 291 [1907].

lika vikt kaliumbikromat i isättikelösning. Analys II. Utbytet är efter båda metoderna mycket gott.

Analys:

I. 0,1804 gr substans gav 0,5271 gr CO_2 och 0,1005 gr H_2O.

II. 0,1814 gr substans gav 0,5279 gr CO_2 och 0,1010 gr H_2O.

	Ber. för $C_{15}H_{14}O_2$	Funnet I	Funnet II
C	79,61	79,68	79,37
H	6,24	6,23	6,23

För att ytterligare bevisa föreningens konstitution framställdes benzylderivatet av preparat erhållna efter båda metoderna. I bägge fallen erhölls identiskt samma reaktionsprodukt, som kristalliserade ur alkohol i färglösa nålar och smälte vid 102,5°. Föreningen är förut framställd av Ney,[1] som fann smältpunkten vara 99—100°.

p-Klorbenzoylfenylglykoldiacetat.

$$Cl.C_6H_4.CO.\underset{\displaystyle CH_3CO.O}{\overset{|}{CH}}.\underset{\displaystyle O.COCH_3}{\overset{|}{CH}}.C_6H_5$$

För att p-klorbenzoylfenyloxidoetan skall addera ättiksyreanhydrid erfordras en något större mängd koncentrerad svavelsyra. 5 gr oxidoförening övergjutas med 25 gr ättiksyreanhydrid, som förut försatts med 3 gr koncentrerad svavelsyra. Efter en halvtimmes inverkan utfälles reaktionsprodukten med vatten och omkristalliseras ur alkohol. Den bildar korta, färglösa prismer, som smälta

[1] loc. cit.

vid 110° och äro tämligen lättlösliga i alkohol. Av natriumalkoholat överföres den lätt i p-klorfenyl-[β-fenyl-α-oxivinyl]-keton.

Analys:

0,1807 gr substans gav 0,4193 gr CO_2, 0,0785 gr H_2O och 0,0179 gr Cl.

	Ber. för $C_{19}H_{17}O_5Cl$	Funnet
C	63,23	63,28
H	4,75	4,86
Cl	9,83	9,91

Anisyl-[β-fenyl-α-oxi-vinyl]-keton (XVI).

10 gr anisoylfenyloxidoetan lösas i 50 cm³ kokande alkohol, varefter lösningen försättes med 4 gr natriumhydrat löst i helt litet vatten. En intensivt mörkröd färg uppstår. Kokningen fortsättes $^3/_4$ minut, varefter lösningen genast spädes med kallt vatten och surgöres med saltsyra. Vätskan blir då nästan färglös, och en svagt gul massa utfaller, som inom kort stelnar. Råprodukten är tillräckligt ren för framställning av derivat. Utbytet är kvantitativt. Omkristallisationen är förenad med betydliga förluster, då en del av produkten utgöres av ketoformen, som är flytande och sålunda går förlorad. Ur eter + ligroin kristalliserar föreningen i färglösa och så gott som luktlösa blad, som smälta vid 98°.

Analys:

0,1671 gr substans gav 0,4607 gr CO_2 och 0,0839 gr H_2O.

	Ber. för $C_{16}H_{14}O_3$	Funnet
C	75,56	75,19
H	5,55	5,62

Föreningen är lättlöslig i de vanliga organiska lösningsmedlen utom i ligroin. Löses med starkt gul färg i natronlut, trögt vid vanlig temperatur, lätt vid uppvärmning. Färgas i alkohol- eller acetonlösning av järnklorid mörkbrun med dragning åt violett; efter fyra dagar är färgen försvunnen.

Ketoformen, anisylbenzylglyoxal, bildas vid inverkan av syror på anisoylfenyloxidoetan. Den framställdes genom att koka monoximen några minuter i alkohollösning med koncentrerad saltsyra. Vatten tillsattes, och reaktionsprodukten extraherades med eter. Efter tvättning med vatten och torkning avdunstades etern i vakuumexsickator, då en gul olja erhölls, som hade en om benzaldehyd påminnande lukt. Nyss framställd färgades den ej av järnklorid, men efter ett dygn hade den delvis stelnat och gav då järnkloridreaktion. Vid försiktig behandling med natriumalkoholat övergick den i enolformen.

Å andra sidan antager enolformen vid förvaring inom kort gul färg, blir något smetig och luktar likt benzaldehyd, vilket tydligen beror på partiell omlagring i ketoformen. Löses enolformen i kokande alkohol eller benzol, inträder likaledes delvis omlagring.

Vid tillsats av alkali till en varm alkohollösning uppstår en intensivt röd, i koncentrerad lösning nästan svart färg, som icke försvinner vid genomledande av en luftström. Denna färgreaktion har Bamberger[1] funnit hos flera α-diketoner, men enligt honom försvinner färgen vid

[1] B. 18, 865, 1932 [1885]

luftens inverkan. — Behandlas föreningen på ett urglas med alkohol och en droppe koncentrerad svavelsyra, antager lösningen brun färg, som vid uppvärmning övergår till blåviolett. Vid avsvalning framträder åter den bruna färgen.

2-Benzyl-3-anisyl-kinoxalin.

1 gr diketon löstes i varm alkohol och försattes med 0,4 gr o-fenylendiamin. Efter några ögonblick utföll en fast kropp, som efter omkristallisation ur benzol + ligroin bildade färglösa nålar, som smälte vid 137°. Föreningen är svårlöslig i alkohol, tämligen lättlöslig i eter och mycket lättlöslig i benzol och isättika.

Analys:

I. 0,1632 gr substans gav 0,4838 gr CO_2 och 0,0847 gr H_2O.

II. 0,1789 gr substans gav 13,0 cm^3 torr kvävgas vid 17° och 757 mm.

	Ber. för $C_{22}H_{18}ON_2$	Funnet I	II
C	80,94	80,85	—
H	5,56	5,81	—
N	8,59	—	8,52

Anisylbenzylglyoxal-fenylosazon.

2 gr diketon värmdes ½ timme på vattenbad med isättika och 2 gr fenylhydrazin. Reaktionsprodukten utfälldes med vatten och omkristalliserades ur isättika, varur den erhölls i gula prismer, som smälte vid 156°

Analys:

I. 0,1711 gr substans gav 0,4848 gr CO_2 och 0,0938 gr H_2O.

II. 0,1764 gr substans gav 19,4 cm^3 torr kvävgas vid 16° och 761 mm.

	Ber. för $C_{28}H_{20}ON_4$	Funnet I	Funnet II
C	77,37	77,28	—
H	6,04	6,13	—
N	12,91	—	13,01

Föreningen är svårlöslig i alkohol, tämligen lättlöslig i eter och isättika och mycket lättlöslig i benzol. Med järnklorid ger den v. Pechmann's osazonreaktion.[1]

Benzoylderivat av XVI.

Diketonen skakades en stund med benzoylklorid och natronlut, tills vid överskott av alkali den gula färgen blivit tämligen svag. Reaktionsprodukten erhölls som en smetig massa, som vid behandling med alkohol lätt bragtes att kristallisera, och därur erhölls i färglösa blad, som smälte vid 117° och voro tämligen lättlösliga i alkohol och lättlösliga i benzol och isättika.

Analys:

0,1754 gr substans gav 0,4957 gr CO_2 och 0,0813 gr H_2O.

	Ber. för $C_{23}H_{18}O_4$	Funnet
C	77,06	77,08
H	5,07	5,19

[1] B. 21, 2752 [1888].

Anisyl-[α-brombenzyl]-glyoxal.

2 gr XVI lösas i kall isättika och försättas med 1,2 gr brom. Avfärgning inträder genast. Vid tillsats av vatten utfaller en gul olja. Skulle denna ej efter en kort stund ha stelnat, behandlas en liten kvantitet med metylalkohol. Vid ympning med de så erhållna kristallerna stelnar oljan efter några minuter. Efter omkristallisation ur utspädd alkohol bildar föreningen små ljusgula blad, som smälta vid 68° och äro tämligen lättlösliga i ligroin och mycket lättlösliga i övriga organiska lösningsmedel. Färgas ej av järnklorid i alkohol- eller acetonlösning.

Analys:

0,2027 gr substans gav 0,4313 gr CO_2, 0,0740 gr H_2O och 0,0481 gr. Br.

	Ber. för $C_{16}H_{13}O_3Br$	Funnet
C	57,65	58,03
H	3,93	4,09
Br	24,00	23,73

Ett försök gjordes att kondensera föreningen med benzaldehyd och natriumalkoholat till en oxidoförening. Sedan allt tillsatts, reagerade lösningen neutralt. Emellertid erhölls ingen kristalliserande produkt, och en betydlig del av benzaldehyden erhölls tillbaka. Samma resultat har WIDMAN[1] erhållit med *α*-brompropiofenon.

Benzyl-p-metoxi-isonitrosoacetofenon (XVIII).

1 gr XVI kokas ½ timme i alkohollösning med 0,3 gr hydroxylaminklorhydrat. Vid tillsats av vatten erhålles

[1] A. **400**, 129 [1913].

en gul olja, som efter ett par timmar stelnar. Efter omkristallisation ur benzol + ligroin bildar föreningen färglösa nålar, som smälta vid 109°.

Analys:

I. 0,1632 gr substans gav 0,4256 gr CO_2 och 0,0827 gr H_2O.

II. 0,1842 gr. substans gav 8,7 cm^3 torr kvävgas vid 17° och 736 mm.

	Ber. för $C_{16}H_{15}O_3N$	Funnet I	Funnet II
C	71,34	71,12	—
H	5,62	5,67	—
N	5,21	—	5,38

Föreningen är mycket lättlöslig i de vanliga organiska lösningsmedlen utom ligroin. Löses med gul färg i natronlut. Färgas icke av järnklorid i alkohol- eller acetonlösning.

Anisylbenzylglyoxim.

2 gr XVI löstes i alkohol och försattes med 2 gr hydroxylaminklorhydrat samt med natronlut till starkt alkalisk reaktion. Sedan lösningen fått stå vid vanlig temperatur i 24 timmar, uppvärmdes den en stund på vattenbad. Reaktionsprodukten utfälldes med vatten och saltsyra och erhölls som en smetig massa, varur kristaller erhöllos vid uppvärmning med benzol. Efter omkristallisation ur alkohol bildade de färglösa små blad, som smälte vid 194° under sönderdelning.

Analys:

I. 0,1654 gr substans gav 0,4092 gr CO_2 och 0,0821 gr H_2O.

II, 0,1759 gr substans gav 14,6 cm³ torr kvävgas vid 16° och 767 mm.

	Ber. för $C_{16}H_{16}O_3N_2$	Funnet I	II
C	67,58	67,47	—
H	5,68	5,55	—
N	9,86	—	9,89

Föreningen är tämligen lättlöslig i alkohol och eter, lättlöslig i isättika, men svårlöslig i benzol. Den löses lätt i natronlut utan någon färgning. I alkohollösning färgas den rödbrun av järnklorid, men däremot icke i acetonlösning.

Benzyl-p-metoxiacetofenon (XVII).

25 gr benzal-p-metoxi-acetofenon, som framställts enligt Staudinger och Kon[1] genom att kondensera benzaldehyd med p-metoxiacetofenon vid närvaro av en ringa kvantitet kaliumhydrat, kokades med isättika och något överskott av zinkgrått i 4 timmar. Sedan lösningen filtrerats, utfälldes reaktionsprodukten med vatten och erhölls som en röd, smetig massa. Denna utkokades med alkohol, då en stor del förblev olöst. Lösningen koncentrerades, och den avskilda massan omkristalliserades flera gånger ur alkohol under tillsats av djurkol. Föreningen bildade färglösa blad, som smälte vid 97°. Den var tämligen svårlöslig i ligroin och kall alkohol, mycket lättlöslig i eter, benzol, isättika och varm alkohol. Löstes icke i natronlut och gav icke färgning med järnklorid. Största delen av reaktionsprodukten utgjordes av icke kristalliserande ämnen, vilkas

[1] A. 384, 123 [1911].

bortskaffande dessutom var förenat med stor förlust. Utbytet blev därför endast 2 gr fullkomligt ren substans.

Mycket bättre framställes föreningen genom att koka anisoylfenyloxidoetan med zinkgrått och isättika under tillsats av ett par droppar platinaklorid.

Analys:

0,1693 gr substans gav 0,4959 gr CO_2 och 0,1015 gr H_2O.

	Ber. för $C_{16}H_{16}O_2$	Funnet
C	79,96	79,88
H	6,72	6,71

För att erhålla isonitrosoderivatet (XVIII) behandlades föreningen enligt Claisen och Manasse[1] med natriumalkoholat och amylnitrit. Nästan allt utgångsmaterial erhölls oförändrat tillbaka; endast en helt ringa mängd av en vid 108° smältande kropp erhölls. Dennas identitet med den ur XVI erhållna monoximen bevisades genom smältpunktsbestämning på en blandning av de båda föreningarna.

Vid försök att erhålla isonitrosoderivatet med amylnitrit och saltsyra enligt Claisen och Manasse[2] kunde icke ens spår av någon sådan förening påvisas.

γ,δ-Difenyl-α,ζ-dianisyl-α,ζ-diketo-hexan (XIX).

Den i alkohol olösliga massa, som erhölls vid renandet av råprodukten vid framställningen av föregående förening, utkokades med xylol, då vid avsvalning kristaller

[1] B. 20, 2194 [1887].
[2] B. 22, 526 [1889].

avskildes. Ur nitrobenzol erhöllos de i form av små färglösa nålar, som smälte vid 251°.

Analys:

0,1840 gr substans gav 0,5401 gr CO_2 och 0,1032 gr H_2O.

	Ber. för $C_{32}H_{30}O_4$	Funnet
C	80,30	80,05
H	6,32	6,28

Föreningen är tämligen lättlöslig i nitrobenzol och löses något av isättika och xylol. I övriga vanliga organiska lösningsmedel är den nästan olöslig. Löses ej i natronlut.

o-Metoxifenyl-[β-fenyl-α-oxi-vinyl]-keton.

3 gr o-metoxibenzoylfenyloxidoetan lösas i kokande alkohol och försättas med 1,5 gr natriumhydrat löst i helt litet vatten. Lösningen färgas genast gul, men den intensiva röda färg, som uppstår vid motsvarande behandling av de övriga oxidoföreningarna, uppkommer ej. Omlagringen försiggår här något svårare, varför kokningen fortsättes $1^1/_2$ minut. Därefter tillsättes vatten och saltsyra, då reaktionsprodukten omedelbart utfaller i fast form. Den omkristalliseras ur benzol + ligroin, då den erhålles i färglösa blad, som äro lättlösliga i benzol och alkohol. Smältpunkten ligger vid 118°, alltså även här högre än vid motsvarande paraförening (98°). Den färgas av järnklorid mörkt violettbrun i alkohol- eller acetonlösning. Efter 7 dagar har färgen försvunnit.

Analys:

0,1798 gr substans gav 0,4976 gr CO_2 och 0,0913 gr H_2O.

	Ber. för $C_{16}H_{14}O_3$	Funnet
C	75,56	75,48
H	5,55	5,68.

2-Benzyl-3-[o-metoxifenyl]-kinoxalin.

1 gr av föregående förening löstes i kokande alkohol och försattes med 0,4 gr o-fenylendiamin. Kristaller avskildes efter tillsats av några droppar vatten. Efter omkristallisation ur alkohol bildade föreningen färglösa korta prismer, som löstes lätt i alkohol och mycket lätt i benzol. Smältpunkt 101,5°.

Analys:

0,1866 gr substans gav 14,2 cm^3 torr kvävgas vid 24° och 753 mm.

	Ber. för $C_{22}H_{18}ON_2$	Funnet
N	8,59	8,67

p-Tolyl-[β-fenyl-α-oxi-vinyl]-keton.

$CH_3 . C_6H_4 . CO . C(OH) : CH . C_6H_5$.

Föreningen framställes som XVI och kristalliserar ur utspädd metylalkohol i gulaktiga prismer, som smälta vid 89—90° och äro tämligen lättlösliga i ligroin och mycket lättlösliga i övriga organiska lösningsmedel. Färgas av järnklorid mörkbrun med dragning åt violett.

Analys:

0,1766 gr substans gav 0,5209 gr CO_2 och 0,0956 gr H_2O.

	Ber. för $C_{16}H_{14}O_2$	Funnet
C	80,63	80,44
H	5,93	6,06

2-Benzyl-3-[p-tolyl]-kinoxalin.

Föreningen kristalliserar ur alkohol i färglösa fina nålar, som smälta vid 112—113° och äro svårlösliga i kall alkohol, tämligen lättlösliga i ligroin och mycket lättlösliga i eter, benzol, isättika och varm alkohol.

Analys:

0,1817 gr substans gav 14,0 cm^3 torr kvävgas vid 17° och 764 mm.

	Ber. för $C_{22}H_{18}N_2$	Funnet
N	9,03	9,12

p-Klorben:yl-[β-fenyl-α-oxi-vinyl]-keton.

$$Cl . C_6H_4 . CO . C(OH) : CH . C_6H_5.$$

2 gr klorbenzoylfenyloxidoetan lösas i 50 cm^3 kokande alkohol och försättas med 0,5 gr natriumhydrat löst i en ringa mängd vatten. Kokas i 15 sekunder, varefter vatten och saltsyra tillsättas. Reaktionsprodukten avskiljes genast i fast form och omkristalliseras ur eter + ligroin. Den bildar färglösa prismer, som äro lättlösliga i vanliga lösningsmedel utom i ligroin. Smältpunkten ligger vid 103°.

Föreningen färgas av järnklorid i alkohol- eller acetonlösning mörkt violettbrun, men redan efter 24 timmar har färgen i det närmaste försvunnit.

Analys:

0,2091 gr substans gav 0,5335 gr CO_2, 0,0854 gr H_2O och 0,0283 gr Cl.

	Ber. för $C_{15}H_{11}O_2Cl$	Funnet
C	69,62	69,58
H	4,29	4,57
Cl	13,71	13,53

2-Benzyl-3-[p-klorfenyl]-kinoxalin.

Föreningen kristalliserar ur alkohol i färglösa nålar, som smälta vid 133° och äro tämligen lättlösliga i varm alkohol och lättlösliga i benzol och isättika.

Analys:

0,1755 gr substans gav 13,4 cm^3 torr kvävgas vid 25° och 756 mm.

	Ber. för $C_{21}H_{15}N_2Cl$	Funnet
N	8,48	8,70

Fenyl-[β-fenyl-α-oxi-vinyl]-keton.

4 gr benzoylfenyloxidoetan löstes i 25 cm^3 kokande alkohol och försattes med 2,5 gr kaliumhydrat löst i helt litet vatten. Kokningen fortsattes ½ minut, varefter reaktionsprodukten genast utfälldes med vatten och saltsyra. Den erhölls som en gul olja, som vid första framställ-

ningen stelnade först vid rivning med metylalkohol, men sedan spontant efter ett par timmar till en mjuk massa. Vid omkristallisation ur utspädd metylalkohol erhölls föreningen i vitgula, platta nålar, som smälte vid 63—64°.

Analys:

0,1823 gr substans gav 0,5356 gr CO_2 och 0,0904 gr H_2O.

	Ber. för $C_{15}H_{12}O_2$	Funnet
C	80,32	80,13
H	5,40	5,55

Får föreningen ligga några dagar, blir den något smetig och får starkare färg och benzaldehydliknande lukt, beroende på partiell övergång i ketoformen. Omkristalliseras preparatet, erhållas emellertid små, men välutbildade mångytiga kristaller, som smälta vid 84—85°. Ur eter + ligroin erhålles det på samma sätt kristalliserat, men fullkomligt färglöst och smälter då vid 85—86°.

Analys:

0,2120 gr substans gav 0,6225 gr CO_2 och 0,1044 gr H_2O.

	Ber. för $C_{15}H_{12}O_2$	Funnet
C	80,32	80,08
H	5,40	5,51

Den högre smältande formen erhålles genast, om omlagringen sker med natriumhydrat. Den med vatten utfällda oljan stelnar då mycket lättare och fullständigare.

Båda föreningarna äro mycket lättlösliga i organiska lösningsmedel utom i ligroin. De färgas av järnklorid i

alkohol- eller acetonlösning mörkbruna med dragning åt violett. Efter 4 dagar är färgen dock fullkomligt försvunnen. Med benzoylklorid och alkali ge båda formerna samma benzoylderivat, den lägre smältande även med användning af kalilut. Med o-fenylendiamin erhålles av båda fenylbenzylkinoxalin. Även till andra reagens förhålla de sig lika.

Vid kokning i alkohollösning med beräknad mängd hydroxylaminklorhydrat bildas isonitrosobenzylacetofenon. Reaktionen försiggår alltså på samma sätt som vid XVI.

Av diketonen ha några derivat framställts, vilket sker på samma sätt som vid anisylföreningarna.

Fenylbenzylglyoxal-osazon.

Kristalliserar ur alkohol i ljusgula prismer, som äro tämligen svårlösliga i alkohol, tämligen lättlösliga i isättika, lättlösliga i eter och mycket lättlösliga i benzol. Den ger med järnklorid osazonreaktionen. Smältpunkten ligger vid 131°.

Analys:

0,1626 gr substans gav 19,6 cm³ torr kvävgas vid 17° och 747 mm.

	Ber. för $C_{27}H_{24}N_4$	Funnet
N	13,86	13,95

Benzoylderivat av fenyl-[β-fenyl-α-oxi-vinyl]-keton.

Kristalliserar ur alkohol i färglösa rombiska blad, som äro tämligen lättlösliga i varm alkohol och lättlösliga i benzol och isättika. Smältpunkt 108—109°.

Analys:

0,1710 gr substans gav 0,5032 gr CO_2 och 0,0786 gr H_2O.

	Ber. för $C_{22}H_{16}O_3$	Funnet
C	80,45	80,25
H	4,92	5,14

Fenyl-[α-brombenzyl]-glyoxal.

Föreningen erhålles ur utspädd alhohol i små ljusgula blad, som smälta vid 63° och äro tämligen lättlösliga i ligroin och mycket lättlösliga i övriga organiska lösningsmedel.

Analys:

0,2404 gr substans gav 0,5247 gr CO_2, 0,0822 gr H_2O och 0,0633 gr Br.

	Ber. för $C_{15}H_{11}O_2Br$	Funnet
C	59,40	59,53
H	3,66	3,83
Br	26,38	26,33

Fenylbenzylglyoxim.

Kristalliserar ur isättika i färglösa blad, som smälta vid 207° och äro tämligen svårlösliga i alkohol, men tämligen lättlösliga i isättika. Av natronlut löses föreningen utan färg och ger med järnklorid ingen färgreaktion.

Analys:

I. 0,1610 gr substans gav 0,4181 gr CO_2 och 0,0792 gr H_2O.

II. 0,1578 gr substans gav 15,0 cm³ torr kvävgas vid 15° och 748 mm.

	Ber. för $C_{15}H_{14}O_2N_2$	Funnet I	Funnet II
C	70,83	70,82	—
H	5,55	5,51	—
N	11,03	—	11,09

β-Fenyl-α-anisyl-α-oxi-propionsyra (XX).

10 gr anisoylfenyloxidoetan löstes i 50 cm³ alkohol och kokades 1½ timme med 4 gr natriumhydrat löst i helt litet vatten. Reaktionsprodukten utfälldes i kristalliserad form vid tillsats av vatten och saltsyra. Efter tvättning och torkning vägde den 10 gr. Den bestod av två olika föreningar. Genom omkristallisation ur isättika lyckades det ej att erhålla fullt rena produkter; däremot kunde de åtskiljas genom kristallisation ur alkohol, vilket emellertid var förenat med stora förluster.

β-fenyl-α-anisyl-α-oxi-propionsyra, som bildas i övervägande mängd, kristalliserar ur alkohol i färglösa prismer, som smälta vid 182° under livlig gasutveckling. Den löses något i kokande vatten, svårt i benzol, tämligen svårt i alkohol och eter och tämligen lätt i isättika. I sodalösning löses den trögt vid vanlig temperatur, lätt vid uppvärmning. Sättes koncentrerad svavelsyra till syran, uppstår en intensiv röd färg, som vid lindrig uppvärmning blir nästan svart. Vid tillsats av vatten utfaller ingen substans, och man erhåller en röd lösning. Göres den alkalisk, slår färgen om till mörkt blåviolett.

Analys:

0,1930 gr substans gav 0,4988 gr CO_2 och 0,1030 gr H_2O.

	Ber. för $C_{16}H_{16}O_4$	Funnet
C	70,55	70,48
H	5,93	5,97

Den samtidigt bildade isomera syran erhålles ur moderluten från omkristallisationen. Den kristalliserar ur alkohol i färglösa prismer, som likaledes smälta vid 182°, men under helt svag gasutveckling. Ett blandprov med XX smälte vid c:a 160°. Dess löslighetsförhållanden överensstämma med den förra syrans. Av koncentrerad svavelsyra färgas den starkt röd, men däremot inträdde icke något färgomslag i alkalisk lösning.

Föreningen ger ej färgning med järnklorid och reagerar ej med hydroxylamin eller fenylhydrazin. Vid oxidation med kaliumbikromat och isättika erhölls icke någon kristalliserande substans, likaså ej vid kokning med ättiksyreanhydrid. Vid behandling med isättika och koncentrerad svavelsyra erhölls oförändrat utgångsmaterial.

Analys:

0,1950 gr substans gav 0,5021 gr CO_2 och 0,1006 gr H_2O.

	Ber. för $C_{16}H_{16}O_4$	Funnet
C	70,55	70,22
H	5,93	5,77

β-Fenyl-α-anisyl-akrylsyra (XXI).

En kvantitet XX kokades 15 minuter med ättiksyreanhydrid och något natriumacetat. Reaktionsprodukten utfälldes med vatten och erhölls i form av en olja, som efter ett par timmar stelnade. Efter några omkristallisationer ur benzol + ligroin erhölls den som färglösa nålar, som smälte vid 132—133°.

Analys:

0,1788 gr substans gav 0,4945 gr CO_2 och 0,0913 gr H_2O.

	Ber. för $C_{16}H_{14}O_3$	Funnet
C	75,56	75,43
H	5,55	5,71

Föreningen är mycket lättlöslig i de vanliga organiska lösningsmedlen utom i ligroin. Löses i sodalösning. Den avfärgar momentant kaliumpermanganat under bildning av benzaldehyd, likaså brom i isättikelösning. Av koncentrerad svavelsyra färgas syran intensivt röd. Vid utspädning med vatten och tillsats av alkali slår färgen om till blåviolett liksom hos XX.

γ-Acetyl-β-anisyl-indon (XXIII).

En kvantitet XX kokades några ögonblick med ättiksyreanhydrid och ett par droppar koncentrerad svavelsyra. Vid tillsats av vatten utföll en mörkröd olja, som vid uppvärmning med vatten genast stelnade. Den omkristalliserades ur benzol + alkohol, varur den erhölls i form av mycket små ljusröda nålar, som smälte vid 241°.

Analys:

I. 0,1932 gr substans gav 0,5479 gr CO_2 och 0,0844 gr H_2O.

II. 0,1766 gr substans gav 0,5029 gr CO_2 och 0,0797 gr H_2O.

	Ber för $C_{18}H_{14}O_3$	Funnet I	Funnet II
C	77,67	77,34	77,66
H	5,07	4,89	5,05

Molekylarviktsbestämning:

0,1577 gr substans förorsakade löst i 17,66 gr benzol en fryspunktsnedsättning av 0,156°.

	Ber. för $C_{18}H_{14}O_3$	Funnet
Mol.-vikt	278	284

Föreningen är svårlöslig i alkohol och eter, tämligen lättlöslig i isättika och lättlöslig i benzol, aceton och kloroform. Den löses icke i natronlut och avfärgar icke kaliumpermanganat i acetonlösning. I isättika reagerar den vid vanlig temperatur med brom under utveckling av bromväte. Som reaktionsprodukt erhålles en mörkröd, kristalliserande, bromhaltig kropp. Den kunde dock ej erhållas ren.

Vid kokning i isättikelösning med hydroxylaminklorhydrat erhölls också som reaktionsprodukt en röd, kristalliserande kropp, som dock ej var enhetlig. Någon ren substans kunde ej heller här isoleras.

β-Anisylindon (XXII).

En kvantitet XX kokades några ögonblick med isättika och c:a 10 % av dess volym koncentrerad svavel-

syra. Lösningen fälldes med vatten, då en mörkröd, smetig massa utföll, som vid uppvärmning med vatten stelnade. Den löstes i nitrobenzol, och alkohol tillsattes, då föreningen avskildes som ett mörkrött kristallpulver, som smälte vid 263—265°.

Analys:

0,1556 gr substans gav 0,4615 gr CO_2 och 0,0700 gr H_2O.

	Ber. för $C_{16}H_{12}O_2$	Funnet
C	81,32	80,89
H	5,13	5,03

Föreningen är mycket svårlöslig i alkohol och eter och tämligen svårlöslig i benzol och isättika. Ur lösningarna avskiljes substansen helt långsamt. Den löses ej i natronlut.